I. Ueber α′-Phenyl-α-Stilbazol und α′-Phenyl-α-o-Stilbazol.

II. Einwirkung von Brom auf β-Picolin.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

Dienstag, den 19. Februar 1901, mittags 12½ Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Erich Dehnel.

Opponenten:

Herr **Dr. Willy Schönfelder**,
Assistent am landwirtschaftlichen Institut der Universität

Carl Andree, cand. chem.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Breslau 1901.

Dr. R. Galle's Buchdruckerei, Breslau, Matthiasstrasse 29.

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546309_0109

Der experimentelle Teil vorliegender Arbeit wurde im Wintersemester 1899/1900 und im Sommersemester 1900 im hiesigen chemischen Universitäts-Institut ausgeführt.

An dieser Stelle möchte ich auch meinen hochverehrten Lehrern

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

und

Herrn Prof. Dr. Hintze

versichern, dass ich die Anregung und Förderung, die ich während meiner Studienzeit durch sie erfuhr, stets in dankbarer Erinnerung halten werde.

Auch den Herren Privatdozenten

Dr. M. Scholtz

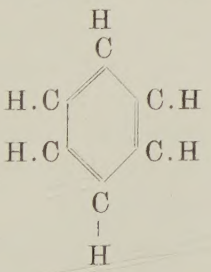
und

Dr. W. Herz

danke ich auf's beste für die stete Bereitwilligkeit, mit der sie meine Arbeiten durch Rat und That gefördert haben.

Uebergang von aliphatischen Körpern in cyclische.

In seinen „Untersuchungen über aromatische Verbindungen“ stellte Aug. Kekulé[1]) 1865 eine Theorie über die Konstitution des Benzols auf, die viele und reiche Früchte gezeitigt hat. Während die Verbindungen der Fettreihe eine offene Kette von Kohlenstoffatomen enthalten sollten, nahm Kekulé, indem er zu einem schon früher geäusserten Gedanken einer dichteren Bindung der C-Atome in den sogenannten aromatischen Verbindungen zurückkehrte, im Benzol eine geschlossene an, und die daraus folgende Strukturformel war das seither so viel benutzte „Sechseck“; die Ecken desselben werden durch die, alternierend ein- und zweiwertig gebundenen Kohlenstoffatome gebildet, von denen jedes mit einem Atom H vereinigt ist.



Diese glückliche Deutung der Konstitution des Benzols, wenn auch nicht für alle Fälle ausreichend, verbreitete viel

[1]) Ann. 136, 129.

Licht über ein noch ziemlich dunkles Gebiet, regte viele Chemiker zu erfolgreichem Schaffen an und gab ihrer Beschäftigung mit dieser Körperklasse eine „eigenartige Signatur; ihre chemischen Arbeiten standen im Banne der Benzoltheorie.“[1])

Diese Theorie nahm aber auch einen fundamentalen Unterschied zwischen den Körpern mit offenen und denen mit geschlossenen Ketten an, und liess Uebergänge aus der einen in die andere Klasse als wenig wahrscheinlich erscheinen, wenn sie dieselben auch nicht geradezu für unmöglich erklärt. Ich will jene Stelle wörtlich citieren:[2]) „Einzelne Chemiker scheinen der Ansicht zuzuneigen, das Benzol und die mit ihm homologen Kohlenwasserstoffe leiten sich aus den in die Klasse der Fettkörper gehörigen Kohlenwasserstoffen durch einfachen Austritt von Wasserstoff und dadurch veranlasstes Zusammenschieben der Kohlenstoffatome her. Ich kann diese Ansicht nicht theilen; ich glaube vielmehr, dass ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_6 H_6$, der sich vielleicht aus $C_6 H_{12}$ durch Wasserstoffentziehung wird herstellen lassen, oder der vielleicht durch die unter Austritt von Wasserstoff erfolgende Vereinigung von 2 Molecülen $C_3 H_6$ oder $C_3 H_4$ wird dargestellt werden können, mit dem Benzol nur isomer aber nicht identisch sein wird. Ich will zwar die Möglichkeit einer solchen Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe aus in die Klasse der Fettkörper gehörigen Verbindungen nicht bestreiten, aber ich glaube, es wird ein eigentümliches Zusammentreffen von Umständen, oder eine ganz besonders scharfsinnig gewählte Reaktion dazu nötig sein, wenn gerade die Verdichtung der Kohlenstoffatome hervorgebracht werden soll, welche die aromatischen Verbindungen oder den ihnen gemeinsamen Kern charakterisiert.“

Und in der That waren Uebergänge aromatischer Substanzen in Fettkörper und umgekehrt Umwandlungen von

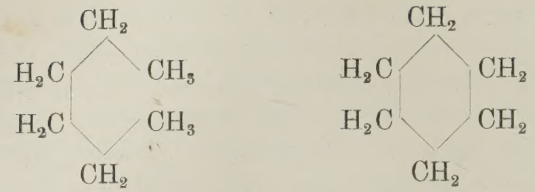
[1]) E. v. Meyer S. 300. Geschichte der Chemie.
[2]) Kekulé. Ann. 136, 130.

Fettkörpern in aromatische, durch verhältnismässig einfache Reaktionen hervorgebracht, 1865 wenigstens nicht mit Sicherheit bekannt. Aber schon ein Jahr später zeigte Berthelot den Uebergang von Acetylen in Benzol beim Durchleiten durch glühende Röhren;[1]) wenige Jahre später wurde der Uebergang des Allylens $C_3 H_4$ in Mesitylen nachgewiesen und ähnliche „Uebergänge" von Körpern aus der Fettreihe in aromatische wurden bald in so grosser Zahl bekannt, dass jene schroffe Schranke nicht mehr aufrecht erhalten werden konnte. Und gerade die Umwandlung des Hexans $C_6 H_{14}$ oder des Hexylens $C_6 H_{12}$, resp. des β-Hexyljodids $C_6 H_{13} J$ in Perchlorbenzol $C_6 Cl_6$ (beim Erhitzen mit Chlorjod) eine Reaktion, deren Möglichkeit noch kurz vorher so nachdrücklich bestritten wurde, geht ohne wesentliche Schwierigkeit vor sich.

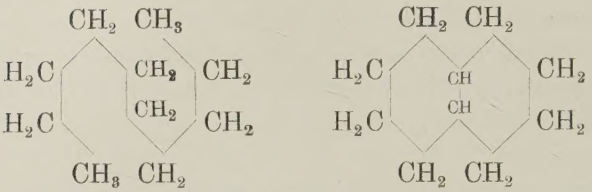
Aber doch fehlte noch vor nicht allzu langer Zeit das verbindende Glied zwischen jenen grossen Körperklassen, und diese Lücke wird nun nach und nach durch eine grosse Zahl höchst interessanter Körper ausgefüllt, die wegen ihrer überraschenden Beziehungen sowohl zu den aliphatischen, wie zu den aromatischen Körpern, bald „alicyclische", bald „hydroaromatische" genannt werden, da sie geschlossene Ringsysteme von C-Atomen bilden, die mit Wasserstoff, wenigstens in den Grenzfällen so gesättigt erscheinen, als sich dies nach den heutigen Ansichten mit dem Fortbestehen eines „geschlossenen Ringes" verträgt. Stellt man die Formeln der aliphatischen Verbindungen mit Hilfe von Tetraedermodellen dar, so kommt man bei Aneinanderlagerung von 3 und mehr Kohlenstoffatomen zu Ketten, die entweder in Zickzacklinien verlaufen oder, wie es neuerdings Krafft verteidigt, offne „ringförmige Gebilde" darstellen. Er kommt so zu einem Vergleich analoger Körper der aliphatischen und der hydrocyclischen Reihe und stellt beispielsweise einander gegenüber:

---

[1]) Ann. 141, 173.



Normalhexan und Hexamethylen



Normaldekan und Dekahydronaphtalin

und weist auf die überaus grosse Aehnlichkeit — in chemischer wie in physikalischer Beziehung — derartig konstituierter Verbindungen hin. Die Wasserstoffadditionsprodukte aromatischer Säuren haben vollständig den Charakter gesättigter oder ungesättigter Säuren der Fettreihe, so „dass die vollendete Ringschliessung von nur geringem Einfluss auf das gesamte Verhalten dieser Säuren ist.“ (v. Bayer.) Auf diesem Wege, auch den aliphatischen Körpern eine ringförmige Konfiguration zuzuweisen, kommt Krafft dazu, die hydrocyclischen Körper als Zwischenglieder auffassend, den Unterschied zwischen aliphatischen und aromatischen Substanzen zu mildern und sieht schon in nicht allzuweiter Ferne die Zeit, wo die organische Chemie nicht mehr aus zusammenhangslosen Gruppen besteht, sondern wo alle Körper in „ein einheitliches System“, in „eine grosse Kondensationsreihe“ eingeordnet werden können, „mit dem Methan CH_4 beginnend, und durch die lange Reihe der sog. pyrogenetischen Kohlenwasserstoffe (Aethylen C_2H_4, Acetylen C_2H_2, Benzol C_6H_6, Naphtalin $C_{10}H_8$, Anthracen $C_{14}H_{10}$ u. s. w.) sich schliesslich bis zum höchstkondensierten Produkt,[1]) dem elementaren Kohlenstoff selbst, fortsetzend.“

[1]) s. Krafft, Lehrbuch der org. Chemie. S. 62 u. 429 u. folg.

Allerdings steht Krafft mit seiner Hypothese noch allein da und wird z. B. von P. Petrenko-Kritschenko[1]) angegriffen, der noch einen scharfen Unterschied in der Konfiguration der fetten und cyclischen Verbindungen gewahrt wissen will. Wenn auch die aliphatischen Verbindungen den hydrocyclischen sehr ähneln, so können wir doch noch nicht mit Sicherheit Schlüsse auf die ringförmige Konstitution derselben machen.

Jedenfalls ist jede neue Synthese, die einen Körper der Fettreihe in einen solchen der hydrocyclischen oder aromatischen Reihe überführt, dazu geeignet, jene Gruppen inniger mit einander zu verknüpfen, und ich will in folgendem einige der wichtigeren derartigen Uebergänge oder Ringbildungen anführen.

Hydroaromatische Kohlenwasserstoffe entstehen, ihrer Mittelstellung gemäss, sowohl aus aliphatischen wie aus aromatischen Körpern, aber hauptsächlich aus ersteren. Man erhält sie durch Einwirkung von Natrium auf Alkylendibromide; so entsteht das Hexamethylen aus Hexamethylendibromid.

$$CH_2\left\langle\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2\,Br \end{matrix}\right\rangle CH_2\,Br + 2\,Na =$$

$$H_2C\left\langle\begin{matrix} CH_2 \quad CH_2 \\ CH_2 \quad CH_2 \end{matrix}\right\rangle CH_2 + 2\,Na\,Br.$$

Aus Alkylendibromiden und Dinatriummalonsäureester entstehen Cycloparaffindicarbonsäureester:

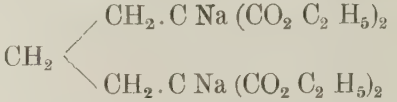
$$\begin{matrix} CH_2\,Br \\ | \\ CH_2\,Br \end{matrix} + Na_2\,C\,(CO_2\,C_2\,H_5)_2 =$$

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\Big\rangle C\,(CO_2\,C_2\,H_5)_2 + 2\,Na\,Br.$$

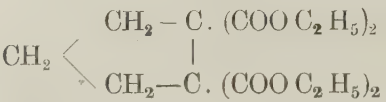
[1]) J. pr. 1900. Heft 19 S. 315, Band 61 S. 431.

Durch CO_2-Abspaltung erhält man daraus die Monocarbonsäuren. (W. H. Perkin jun.)

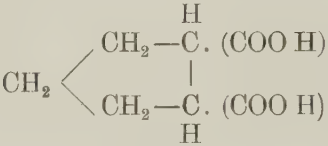
Aus den Dinatriumsalzen der Alkylendimalonsäureester nimmt Brom oder Jod das Natrium unter Ringschliessung heraus, unter Bildung von Cycloparaffintetracarbonsäuren.



führt zu

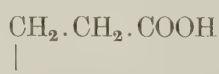


woraus durch CO_2-Abspaltung die Dicarbonsäure entsteht.



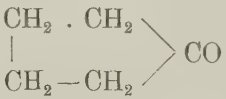
Die Calciumsalze der Paraffinmonocarbonsäuren liefern bei der trocknen Destillation offne Ketone und ebenso erhält man bei der Destillation der Calciumsalze einiger höherer Dicarbonsäuren cyclische Ketone,[1]) die dann leicht zur Darstellung weiterer hydrocyclischer Substanzen verwendet werden können.

So liefert das Kalksalz der



Adipinsäure

das



Ketopentamethylen

Intereressant sind auch die Kondensationen von Dicarbonsäureestern durch Natrium zu β-Ketocarbonsäureestern,

[1]) J. Wisticenus.

$$\begin{array}{l} CH_2 . CH_2 . COOC_2 H_5 \\ | \\ CH_2 . CH_2 . COOC_2 H_5 \end{array} - C_2H_5 . OH =$$

$$\begin{array}{l} CH_2 . CH \diagdown COOC_2 H_5 \\ | \qquad\qquad\quad > CO \\ CH_2 . CH_2 \diagup \end{array}$$

β-Ketopentamethylencarbonsäureester.

Aus Oxalester und Glutarsäureester entsteht durch Natriumäthylat der Diketopentamethylendicarbonsäureester.

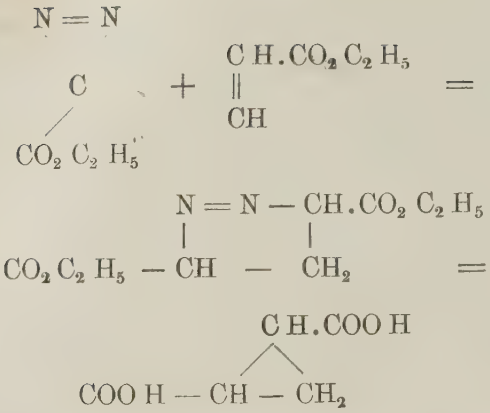
$$CH_2 \left\langle \begin{array}{l} CH_2 . CO_2 C_2 H_5 \\ \\ CH_2 . CO_2 C_2 H_5 \end{array} \right. + \begin{array}{l} CO_2 C_2 H_5 \\ | \\ CO_2 C_2 H_5 \end{array}$$

$$CH_2 \left\langle \begin{array}{l} CO_2 C_2 H_5 \\ CH . CO \\ \quad | \\ CH . CO \\ - CO_2 C_2 H_5 \end{array} \right. + 2 C_2 H_5 . OH .$$

Diazomethan $CH_2 N_2$ und Diazoessigester addieren sich an Olefincarbonsäuren unter Bildung von Pyrazolinen, die durch Stickstoffabspaltung leicht in Trimethylenderivate übergehen.

$$\begin{array}{l} N = N \\ \diagup \\ CH_2 \end{array} + \begin{array}{l} CH . CO_2 C_2 H_5 \\ \| \\ CH . CO_2 C_2 H_5 \end{array} = \begin{array}{l} N = N - CH \diagup CO_2 C_2 H_5 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 - CH \end{array}$$

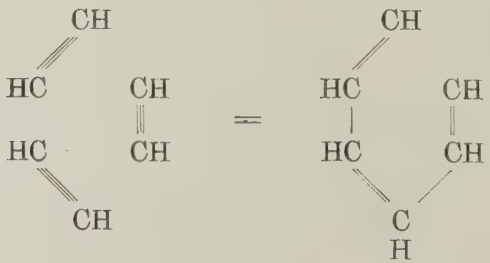
$$= CH_2 \left\langle \begin{array}{l} CH . CO_2 C_2 H_5 \\ | \\ CH . CO_2 C_2 H_5 \end{array} \right. + N_2 \quad CO_2 C_2 H_5$$



Durch Reduktion aromatischer Substanzen gelangt man verhältnismässig leicht zu den Hexahydroderivaten und es stehen auch diese Gruppen einander genetisch viel näher als aromatische und aliphatische Körper; es sind daher auch solche Reaktionen, die direkt von der offenen Kette zu dem geschlossenen Ring der Benzolderivate führen, von grossem Interesse, sind aber natürlicherweise auch nicht besonders zahlreich.

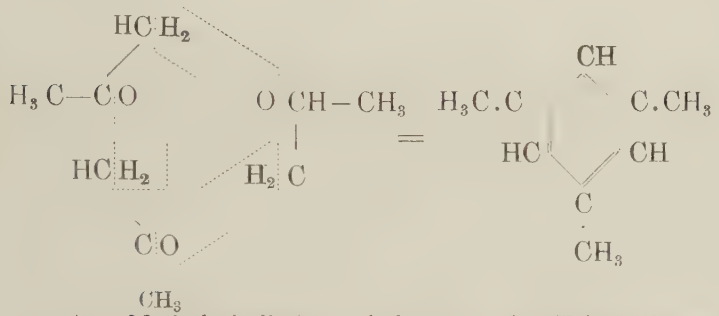
Aromatische Kohlenwasserstoffe bilden sich beim Durchleiten von Methan und einigen Derivaten desselben durch glühende Röhren. So bildet sich das Benzol selbst aus Methan. Acetylen und seine Homologen liefern durch Polymerisation Benzolderivate.

Nach Berthelot polymerisiert sich, wenn auch schwierig, das Acetylen zu Benzol.



Allylen liefert beim Destillieren mit Schwefelsäure das sym. Trimethylbenzol, das Mesitylen; Crotonylen giebt schon beim Schütteln mit H_2SO_4 Hexamethylbenzol u. s. f.

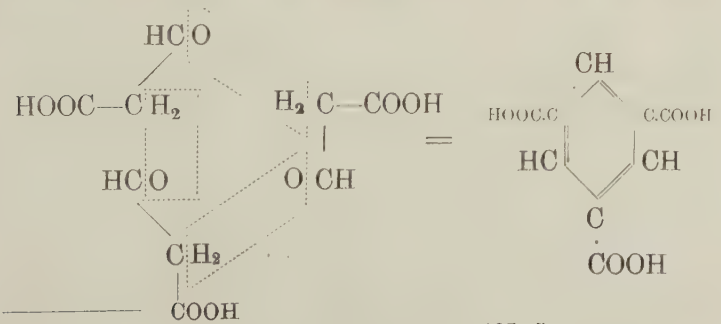
Durch Condensation von aliphatischen Ketonen gelangt man ebenfalls zu aromatischen Kohlenwasserstoffen. Aceton mit wenig verdünnter Schwefelsäure destilliert, liefert durch Zusammentritt dreier Moleküle unter Wasseraustritt Mesitylen.



Aus Methyläthylketon erhält man das Triäthylbenzol, aus Methylpropylketon das Tripropylbenzol, u. s. w.

In analoger Weise kondensieren sich gewisse α-Diketone, Aldehydsäuren und Ketonaldehyde zu Benzolderivaten. So gehen nach Pechmann[1]) 2 Mol. Diacetyl $CH_3.CO.CO.CH_3$ in p-Xylochinon, oder 2,5-Dimethylchinon über, und aus Acetylpropionyl $2.CH_3.CO.CO.CH_2.CH_3$ erhielt Nef[2]) das Durochinon oder Tetramethylchinon.

3 Mol. Formylessigester kondensieren sich unter Wasseraustritt zu Benzoltricarbonsäure- oder Trimesinsäureester.



[1]) B. 21, 1417. [2]) Ann. Chem. Pharm. 137, 5.

Piutti,[1]) der diesen Ester bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch gleicher Teile von Ameisen- und Essigäther erhielt, nahm als Zwischenprodukt Formylessigester an, doch entsteht dabei jedenfalls β-Oxyacrylsäureester.

$$CH(OH) = CH.CO_2\,C_2\,H_5.$$

3 Mol. Oxymethylenaceton $CH_3.CO.CH = CHOH$ kondensieren sich leicht zu Triacetylbenzol.

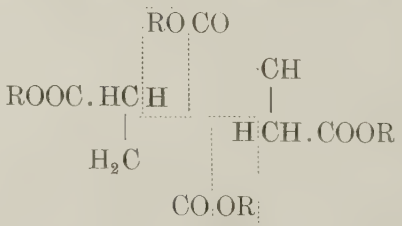
Der Acetonoxalsäureester $CH_3.CO.CH_2.CO.COOC_2H_5$ geht leicht in Oxytoluylsäure über.

Beim Erhitzen von Brenztraubensäure mit Barytwasser bildet sich, wie Finkh[2]) gefunden, Uvitinsäure (sym. Methylisophtalsäure.) Es entsteht dabei, wie Döbner[3]) entdeckte, durch Zerfall der Brenztraubensäure Acetaldehyd und CO_2, worauf sich dann immer 1 Mol. Brenztraubensäure mit einem Mol. Aldehyd an der Kondensation beteiligt. Daher gelang es Döbner, durch Einwirkung von Barytwasser auf ein Gemisch von Brenztraubensäure uud höheren Aldehyden die homologen Alkylisophtalsäuren

$$C_6\,H_3\,(C_n\,H_{2n}+_1)\,(COOH)_2$$

zu erhalten.

Durch Einwirkung von Natrium auf 2 Mol. Bernsteinsäureäthylester entsteht der Succinylobernsteinsäureester,



der häufig wie ein Paradiketoderivat (I) des Hexamethylens reagiert, oft aber auch wie ein Phenol[4]) und dann als Dioxydihydroterephtalsäureester[4]) (II) betrachtet werden

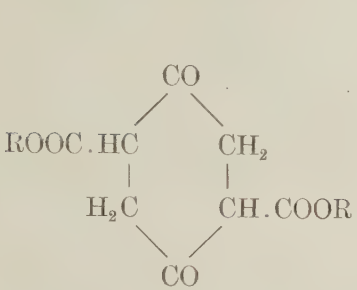
[1]) B. 20, 538.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 122, 184; 138, 73; 164, 135.

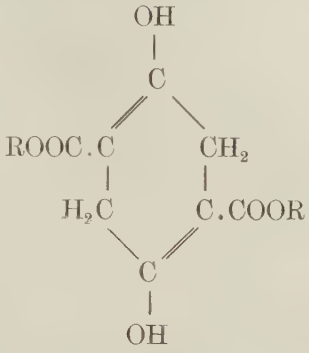
[3]) B. 23, 2378.

[4]) B. 22, 2168. B. 24, 2687.

muss. Er entsteht auch aus Dioxyterephtalsäure durch Reduktion mit Zink und Salzsäure.



I.



II.

Während all diese Reaktionen mehr oder weniger isolierte Fälle des Ueberganges von aliphatischen zu aromatischen Körpern darstellen, sind uns jetzt durch die hydrocyclischen hindurch, viele Wege gezeigt, zu den aromatischen zu gelangen, durch Abspaltung von Wasserstoff, Wasser, Bromwasserstoff u. s. f.; ebenso gehen die Aufspaltungen aromatischer Körper zu solchen der Fettreihe meist durch hydrocyclische hindurch, in der Regel durch Chinone.

Nächst dem Kohlenstoff ist der Stickstoff das zur Beteiligung an der Ringbildung geeignetste Element, das ja auch noch allein für sich das Zustandekommen eines Ringes bewirken kann, wie er im Azoimid und Triazobenzol vorliegt. Von grösserer Bedeutung sind die C-N-Ringe geworden, die im nahen Zusammenhange mit den in der Natur vorkommenden Pflanzenalkaloiden stehen. Einige Bildungsweisen derartiger Ringe aus offner Kette, vor allem des Pyridins und des Piperidins sollen hier angeführt werden.

Für das Pyridin stellte zuerst Körner[1]) und unabhängig von ihm Dewar[2]) eine Formel auf, indem sie die Kekulé'sche

[1]) Jahresberichte 1871 S. 754.

[2]) Chem. News 23, 38.

Benzolformel auf dasselbe anwandten und das Pyridin als einen Benzolring auffassten, in welchem eine CH-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt ist. Von grosser Bedeutung für die Konstitution des Pyridins war die Synthese das Hexahydropyridins, des Piperidins durch Ladenburg[1]) aus Pentamethylendiamin, die in schönster Weise den Uebergang aus der offenen Kette in den geschlossenen Ring des Pyridins zeigte, das aus dem Hydroderivat durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf 300° oder mit Nitrobenzol auf 250 bis 260° dargestellt werden kann.

Pyridinderivate gewinnt man synthetisch durch Erhitzen von Aldehydammoniaken für sich, oder mit Aldehyden und Ketonen. So entsteht das Aldehydcollidin aus Paraldehyd und Aldehydammoniak.

$$CH_3CHO.NH_3 + 3\,CH_3.CHO = C_5H_3(CH_3)(C_2H_5)N + 4\,H_2O.$$

Es bilden sich hierbei, wie bei den ähnlichen Reaktionen, ungesättigte Aldehyde mit längeren C-Ketten, die sich mit NH_3 unter Ringbildung kondensieren.

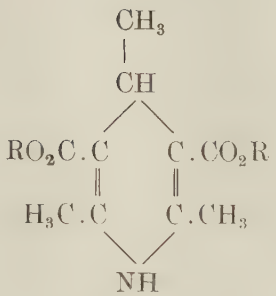
Das β-Picolin entsteht beim Destillieren von Acroleinammoniak.

Eine der modifikationsfähigsten Pyridinsythesen ist die von Hantzsch[2]) aufgefundene Reaktion: Kondensation von β-Diketoverbindungen mit Aldehyden und Ammoniak.

Aus 2 Mol. Acetessigester und Aldehydammoniak entsteht Dihydrocollidindicarbonsäureester, der sich durch Entziehung der 2 Wasserstoffatome leicht in das betreffende Pyridinderivat überführen lässt.

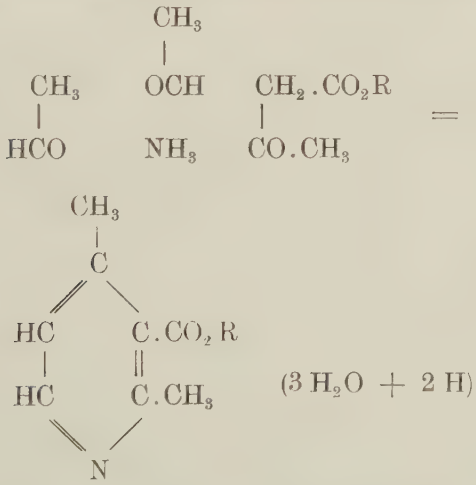
$$\begin{array}{l} RO_2C.CH_2 \\ \quad | \\ H_3C.CO \end{array} + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ OCH \\ | \\ NH_3 \end{array} + \begin{array}{l} CH_2.CO_2R \\ | \\ CO.CH_3 \end{array} - 3\,H_2O$$

[1]) B. 18, 2956.
[2]) Ann. 215, 1 etc.



Ebenso reagieren andere Aldehyde mit Acetessigester oder 1,3-Diketonen, wie Acetylaceton,[1]) Benzoylaceton etc.

Aus 1 Mol. Acetessigester, 2 Mol. Acetaldehyd und Ammoniak entsteht 1,3-Dimethylpyridincarbonsäureester. Das primär gebildete Dihydroprodukt wird vermutlich durch überschüssigen Aldehyd zu dem Pyridinderivat oxydiert.



Auch diese Reaktion lässt sich durch Anwendung verschiedener anderer Aldehyde und Ketone beliebig variieren.

Pyridinderivate entstehen auch, wie vorher erwähnt, durch Oxydation der synthetischen Piperidine.

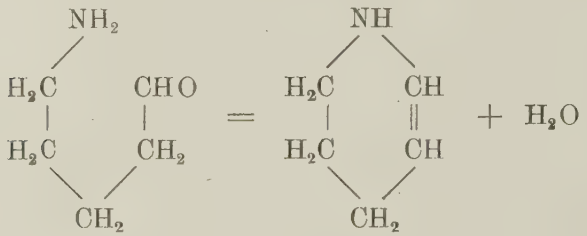
---

[1]) B. 24, 1669.

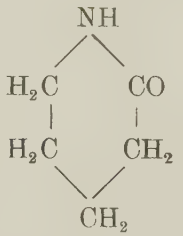
$$\begin{array}{l} CH_2 . CH_2 . CH_2\,Br \\ | \\ CH_2 . CH_2 . NH_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 . CH_2 . CH_2 \\ \| \qquad\quad | \\ CH_2 . CH_2 . NH \end{array} + HBr.$$

$$= \begin{array}{l} CH = CH - CH \\ | \qquad\quad \| \\ CH = CH - N \end{array} + 6\,H.$$

δ-Aminovaleraldehyd giebt mit Kali erwärmt Tetrahydropyridin.



Die δ-Aminovaleriansäure liefert bei der trocknen Destillation sog. Piperidon.

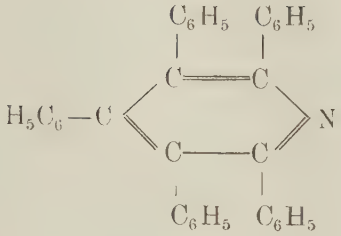


Analog kommt man zu verschiedenen substituierten Pyridinen.

1,5 Diketone, deren Ketogruppen an Phenylreste gebunden sind, geben durch Einwirkung von Hydroxylamin Pyridinderivate:

$$C_6H_5 < \begin{array}{l} CH\,(C_6H_5) - COC_6H_5 \\ CH\,(C_6H_5) - COC_6H_5 \end{array} + NH_2OH =$$

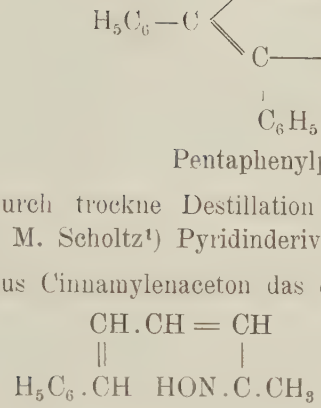
Benzamaron.



Pentaphenylpyridin.

Durch trockne Destillation von alphatischen Oximen erhielt M. Scholtz[1]) Pyridinderivate.

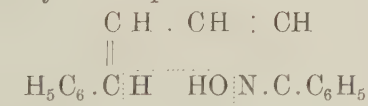
Aus Cinnamylenaceton das $\alpha\alpha'$-Phenylmethylpyridin:



Cinnamylenaceton

$\alpha\alpha'$-Phenylmethylpyridin

und aus Cinnamylenacetophenon



das $\alpha\alpha'$-Diphenylpyridin.

Gerade diese Reaktion zeigt die Bildung des Pyridinringes aus offner Kette in schöner und einfacher Weise.

Auf andere Ringbildungen, besonders von heterocyclischen Körpern, soll nicht näher eingegangen werden.

Es ist jedenfalls nicht zu leugnen, dass die Bildung von „Kernen“ aus aliphatischen Substanzen durch „Ring-

[1]) B. 28, 1726.

schluss“ oder die Bildung von aromatischen Körpern durch weitergehende intramolekulare Kondensation aus hydrocyclischen Verbindungen zu einem der interessanteren und wichtigeren Kapiteln der organischen Chemie geworden ist. Im Gegensatz zu jenem älteren, die Kohlenstoffchemie spaltenden Standpunkte, stellen „diese Ringsynthesen die engsten, auch praktisch wichtigen genetischen Beziehungen zwischen vorher anscheinend ganz getrennten Gruppen der Kohlenstoffchemie her.“

[1]) Krafft, loc. cit. S. 441.

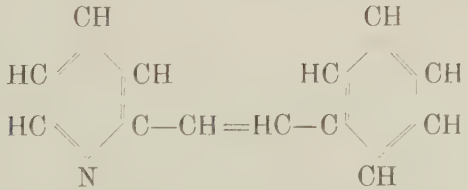
I.

Experimenteller Teil.

A. Kondensation von α'-Phenyl-α-Methylpyridin mit Benzaldehyd.

Das schon vorher im theoretischen Teile erwähnte $\alpha\alpha'$-Phenylmethylpyridin musste, da es eine Methylgruppe in α-Stellung enthielt, sich mit Aldehyden kondensieren lassen. Ich versuchte diese Kondensation mit Benzaldehyd und Salicylaldehyd durchzuführen.

Baurath[1]) hatte bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf α-Picolin einen Körper von der Zusammensetzung $C_{13}H_{11}N$ erhalten,



den er α-Stilbazol nannte. Ich musste also zu einem α'-Phenyl-α-Stilbazol gelangen.

Es wurde zunächst das Cinnamylenaceton nach den Angaben von Diehl und Einhorn[2]) dargestellt: In einer genügend grossen, mit einem gut schliessenden Glasstöpsel

[1]) B. 20, 279 u. 21, 818.

[2]) Ber. 18, 2320.

versehenen Flasche werden 80 Teile Aceton in 3600 Teilen Wasser gelöst und 40 Teile Zimmtaldehyd zugegeben. Man schüttelt gut durch, wobei eine weisse Emulsion gebildet wird, und giebt nun 40 Teile einer 10 %igen Natronlauge hinzu und schüttelt wiederholt gut durch. Nach 48 Stunden ist die Kondensation beendet und der grösste Teil des Produktes hat sich am Boden in Form einer festen krystallinischen Masse abgeschieden. Der Vorgang verläuft nach dem Schema:

$$C_6H_5.CH:CH.CH\overset{\cdots}{O} + H_2 : CH.CO.CH_3$$

Zur Ueberführung des Ketons in das Oxim werden nach M. Scholtz[1]) 4 Teile salzsaures Hydroxylamin und 8 Teile krystallisiertes Natriumkarbonat in 20 Teilen Wasser gelöst und mit der Lösung von 8 Teilen Alkohol versetzt. (Das Keton war vorher gut ausgepresst worden.) Nach kurzer Zeit beginnt sich das Oxim auszuscheiden und nach einer Stunde hat sich die Mischung in einen gelben Krystallbrei verwandelt. Die Reacktion verläuft folgendermassen:

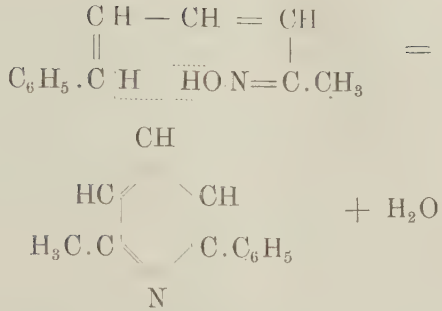
$$C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C\overset{\cdots}{O}.CH_3$$

$$+ \quad HON\overset{\cdots}{H_2}$$

Cinnamylenacetoxim (ε-Oximido-α-Phenyl-$\alpha\gamma$,-Hexadien)

Das Ganze wird nun zur Trockne eingedampft, und der Rückstand aus einem Verbrennungsrohr destilliert. Es sammelt sich in der Vorlage neben Wasser eine schwarze, pyridinartig riechende Flüssigkeit, die durch Salzsäure in der Wärme von gebildeten Schmieren getrennt wird. Aus der salzsauren Lösung wird die Base mit Kali abgeschieden, mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen mit Kali und Verdunsten des Athers bei gewöhnlichem Druck destilliert. Der von 272—276° siedende Anteil wurde zu den folgenden Untersuchungen verwendet. Die Reaktion, nach der dieses Pyridinderivat entsteht, lässt sich so darstellen:

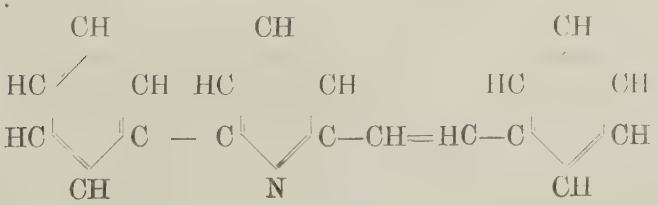
[1]) Ber. 28, 1726.



Berechnete Mengen Base und Benzaldehyd, z. B. 10 g Base und 6 g Aldehyd wurden im Bombenofen 6 Stunden auf 250—260° erhitzt. Die Röhren zeigten nach dem Oeffnen keinen Druck und ihr Inhalt bildete einen dicken Syrup, auf dem etwas Wasser schwamm, ein Zeichen, dass die Reaktion unter Wasseraustritt vor sich gegangen war. Der Röhreninhalt wurde mit verdünnter Salzsäure herausgespült und der unverbrauchte Aldehyd mit Wasserdämpfen verjagt. Der rotgelbe, klare Kolbeninhalt wurde nun von den an den Wänden haftenden Schmieren abgegossen; beim Erkalten schied sich dann das salzsaure Salz des Kondensationsproduktes in dichten gelben Flocken ab. Dasselbe wird, nach dem Absaugen und ein- bis zweimaligem Umkrystallisieren mit Wasser überschichtet, und mit Kali die Base in Freiheit gesetzt. Die Abscheidung darf aber nicht in zu konzentrierter Lösung vorgenommen werden; ein Ueberschuss von Kali scheint auch zu schaden. Die Base, die als bald erstarrendes Oel ausfällt, wird durch Lösen in Alkohol und Fällen mit schwach alkalischem Wasser gereinigt. Die so gewonnene Base stellt das

α'-Phenyl-α-Stilbazol

dar.



Es ist leicht löslich in Aceton, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol. Am schönsten krystallisiert, in langen weissen Nadeln, erhält man es aus Alkohol, in dem es in der Hitze sehr leicht löslich ist. Der Schmelzpunkt der Base liegt bei 79°. In Wasser ist sie unlöslich. Die Reinheit der Substanz zeigen die Analysenresultate:

I. 0,1453 g Substanz ergaben
0,4738 g CO_2 und 0,0782 g H_2O

II. 0,1713 g Substanz ergaben
0,5555 g CO_2 und 0,0977 g H_2O

0,2278 g Substanz ergaben
11,4 ccm Stickstoff bei 16° und 753 mm Druck.

Für die Formel $C_{19}H_{15}N$

Berechnet:	Gefunden:
% C = 88,72	88,95; 88,44
% H = 5,84	6,02; 6,03
% N = 5,45	5,78.

In Salzsäure löst sich die Base leicht in der Wärme mit gelber Farbe und scheidet beim Erkalten das salzsaure Salz in gelben Blättchen ab.

Salzsaures α'-Phenyl-α-Stilbazol

$C_6H_5.C_5H_3N.CH:CH.C_6H_5.HCl$

bildet aus Wasser oder verdünnter Salzsäure umkrystallisiert lange gelbe Nadeln oder Blättchen. Es ist leicht löslich in Alkohol und besonders in Aceton. In frischem lufttrocknen Zustande enthält es 4 Mol. Krystallwasser.

Für die Formel $C_{19}H_{15}N.HCl + 4H_2O$

Berechnet:	Gefunden:
% C = 62,38	62,61
% H = 6,56	6,85

Aber schon nach kurzer Zeit verwittert es an der Luft, schneller über Schwefelsäure. Später ausgeführte Analysen gaben daher einen Kohlenstoffgehalt, der von 63 bis 70% schwankte. Eine direkte Wasserbestimmung war nicht auszuführen, da das Salz im Trockenschrank bei

100° auch schon Salzsäure abgiebt und ein konstantes Gewicht nicht zu erreichen ist. Merkwürdig ist es auch, dass das Salz nach dem Absaugen aus salzsäurehaltiger Lösung beim Nachwaschen mit Wasser ölig wird und durch das Filter hindurchgeht.

Golddoppelsalz.

$C_{19}H_{15}N.HCl.AuCl_3$

Beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Goldchlorid fällt das Golddoppelsalz als rotes Oel aus, das bald erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet es derbe rote Krystalle vom Schmelzpunkt 179°. Es ist in heissem Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

Analyse für $C_{19}H_{15}N.HCl.AuCl_3$.

I. 0,2155 g Substanz ergaben 0,0711 g Au.

II. 0,2245 g Substanz ergaben 0,3160 g CO_2 und 0,0600 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
% C = 38,18	38,38
% H = 2,68	2,96
% Au = 33,02	32,99

Platindoppelsalz.

$(C_{19}H_{15}N.HCl)_2 PtCl_4$.

Dasselbe fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base als gelber flockiger Niederschlag, der nach dem Waschen mit Alkohol und Aether schon analysenrein ist.

0,1223 g Salz gaben 0,0259 g Platin, das sind 21,18 % Pt statt der theoretisch erforderlichen 21,09 % Pt.

Das Salz ist in heisser verdünnter Salzsäure leicht löslich. Es schmilzt bei 220°.

Bei einem Versuche, die Ausbeute bei der Kondensation durch Zusatz von Zinkchlorid zu erhöhen, wurde gelegentlich das

Zinkdoppelsalz

gewonnen. Ein Teil des Röhreninhalts wird beim Kochen mit HCl schmierig, beim Uebergiessen mit Alkohol aber fest. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man den Körper in kleinen rundlichen Krystallen, die in der Mitte gespalten erscheinen. Es ist dies das Zinkdoppelsalz $(C_{19}H_{15}N.HCl)\ ZnCl_2$. Analyse:

0,1549 g Substanz ergaben
0,3580 g CO_2 und 0,0669 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
% C = 63,03	63,04
% H = 4,42	4,83

Einwirkung von Brom auf α'-Phenyl-α-Stilbazol.

Die Base musste als ungesättigte Verbindung Brom addieren, wobei durch Aufnahme von 2 Atomen Halogen die doppelte Bindung in eine einfache übergeführt wird.

$$C_6H_5.C_5H_3N.CH = CH.C_6H_5 + Br_2 = C_6H_5.C_5H_3N.CHBr - CHBr.C_6H_5$$

Diese Reaktion war beim Stilbazol[1]) und den meisten analog konstituierten Basen eingetreten.

Die Base wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und die berechnete Menge Brom hinzugesetzt. Es trat Entfärbung und schwache Erwärmung ein; da sich aber nichts ausschied, wurde ein Ueberschuss an Brom zugegeben und einige Zeit am Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten fiel dann eine dichte Krystallmasse aus, die nach dem Absaugen mit Schwefelkohlenstoff und Aether gewaschen wurde. Es waren kleine sechsseitige Täfelchen, schwach rosa gefärbt, die bei 172° nach einigen Sintern unter Zersetzung schmolzen. Die Analysenresultate stimmten aber nicht auf das erwartete Dibromid, sondern auf einen Körper der 5 Brom enthielt, also annähernd auf einen Körper

$$C_{19}H_{15}N.H\,Br\,Br_4$$

[1]) Ber. 21, 820.

Berechnet:	Gefunden:
% C = 34,65	34,85
% H = 2,43	2,81
% Br = 60,79	61,9

I. 0,2210 g Substanz = 0,3212 g Ag Br.
II. 0,1696 g Substanz = 0,2167 g CO_2 und 0,0426 g H_2O.

Dieser Körper löste sich mit brauner Farbe in heissem Alkohol, die Lösung wird beim Kochen farblos und scheidet beim Erkalten das Dibromid ab. Möglicherweise ist der erstere Körper das bromwasserstoffsaure Salz des Dibromids, das noch zwei Brom am Stickstoff additionell gebunden enthält.

α'-Phenyl-α-Stilbazoldibromid.

Glänzende, schneeweisse Blättchen aus siedendem Alkohol, in dem es in der Wärme leicht, in der Kälte fast unlöslich ist. Leicht löslich in Ligroin, schwer in Wasser, unlöslich in Aether. Sm. P. 190°.

Analyse für $C_{19} H_{15} NBr_2$.

Berechnet:	Gefunden:
% C = 54,69	54,72
% H = 3,60	4,03

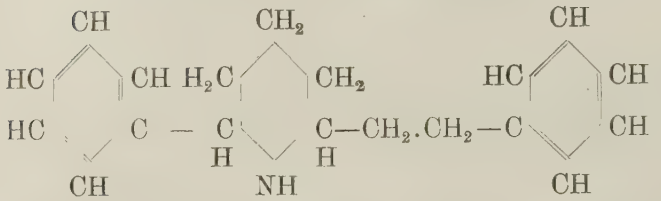
Reduktion der Base.

Die Base wurde nach der Ladenburg'schen Methode der Reduktion mit Natrium und Alkohol unterworfen, und zwar liess ich die erwärmte alkoholische Lösung der Base auf das Natrium fliessen, da ich so die beste Ausbeute erhielt. Nachdem alles Natrium gelöst war, wurde das Reaktionsprodukt mit viel Wasser versetzt, worauf sich ein Oel abscheidet, das von der übrigen Flüssigkeit leicht getrennt werden kann. Dasselbe wird, um die unveränderte Base zu entfernen, in heisser verdünnter Salzsäure gelöst. Beim Erkalten scheidet sich dann das salzsaure Salz des α'-Phenyl-α-Stilbazols in den charakteristischen gelben

Nadeln ab, während das salzsaure Salz der reduzierten Base, das in Wasser viel leichter löslich ist, erst beim Einengen der Mutterlauge in weissen Nadeln ausfällt.

Salzsaures α'-Phenyl-α-Stilbazolin

$C_6H_5 . C_5H_9N . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$



bildet, aus Wasser umkrystallisiert, kleine weisse sternförmig gruppierte Nädelchen. Bei 160° beginnt sich das Salz zu bräunen und schmilzt bei 200° unter Zersetzung. Zur Analyse wurde es auf dem Wasserbade getrocknet.

Für $C_{19}H_{23}N.HCl$.

Berechnet:	Gefunden:
% C = 75,62	75,39
% H = 7,96	8,14

0,1096 g Substanz ergaben
0,3029 g CO_2 und 0,0797 g H_2O.

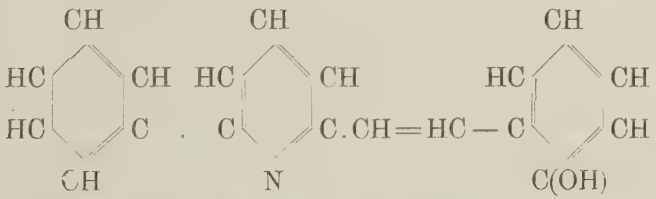
Die freie reduzierte Base konnte nicht analysiert werden, da sie syrupartig und nicht zum Erstarren zu bringen war. Es wurde noch das Platinsalz dargestellt, und zwar auf die übliche Weise. Es ist leicht löslich in Alkohol und heissem, salzsäurehaltigem Wasser. Es schmilzt bei 155°—156°.

B. Kondensation von α-Phenyl-α-Methylpyridin mit Salicylaldehyd.

Es wurden berechnete Mengen Base und Salicylaldehyd 8 bis 10 Stunden im Bombenrohr auf 200° erhitzt. Es war nach dem Oeffnen wiederum kein Druck in ihnen, wie bei der vorigen Kondensation. Der Röhreninhalt war halbfest geworden und etwas Wasser hatte sich abgeschieden. Erhitzen auf andere Temperaturen und auf längere Zeit hatte keine besseren Ausbeuten zur Folge; ebensowenig ein Wasserzusatz. Aus dem Reaktionsprodukt wurde zuerst der unveränderte Aldehyd mit Wasserdampf abgetrieben, und beim Erkalten fiel das salzsaure Salz in gelben Nädelchen aus, die fest an den Gefässwandungen haften. Die Verarbeitung dieses Salzes und die Abscheidung der Base aus demselben geschieht genau so wie bei der vorigen Kondensation.

α'-Phenyl-α-o-Oxystilbazol.

$C_6H_5.C_5H_3N.CH = CH.C_6H_4(OH)$



fällt beim Abscheiden aus dem salzsauren Salz sofort fest aus, in weissen Flocken, die aus Alkohol oder sehr gut aus Benzol umkrystallisiert werden können. Die Base fällt dann in kugligen Krystallaggregaten aus, die von kleinen weissen biegsamen Nadeln gebildet werden. Sm. P. 138°.

Bei der Verbrennung ergaben:

0,1506 g Substanz = 0,0794 g H_2O und
0,4605 g CO_2

Für $C_{19}H_{15}NO$:

Berechnet:	Gefunden:
% C = 83,52	83,41
% H = 5,49	5,91

Die Base löst sich leicht in der Wärme in verd. HCl mit gelber Farben und scheidet beim Erkalten das

Salzsaure α'-Phenyl-α-o-Oxystilbazol

$C_6H_5.C_5H_3N.CH:HC.C_6H_4(OH).HCl$

ab. Dunkelgelbe Nadeln vom Sm. P. 126—127°. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aceton; auch in verdünnter heisser Salzsäure. Das Salz ist nicht sehr gut zu charakterisieren. Am besten stimmten die Analysen auf die Formel $C_{19}H_{15}NO.HCl + 1H_2O$; der Krystallwassergehalt konnte aus den, schon bei dem ersten salzsauren Salz erörterten Gründen nicht bestimmt werden.

Berechnet:	Gefunden:
% C = 69,62	69,90
% H = 5,50	5,71

Das Golddoppelsalz

fällt beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Goldchlorid in gelben Flocken aus, die in Alkohol und warmer verdünnter Salzsäure leicht löslich sind. Es krystallisiert in rotbraunen Nadeln vom Sm. P. 189°.

0,1217 g Substanz ergaben 0,0395 g Au.

Für $C_{19}H_{15}NO.AuCl_3$

Berechnet:	Gefunden:
% Au = 32,18	32,45

Das Platindoppelsalz

fällt als amorpher gelber Niederschlag, Sm. P. 190°, der, nicht umkrystallisierbar, nur mit Alkohol und Aether gewaschen, zur Pt-Bestimmung verwendet wurde. Ich fand aber zu wenig Platin.

Bei der Einwirkung von Brom auf das α'-Phenyl-α-Oxystilbazol wurde wieder statt des Dibromids ein fünf Bromatome enthaltender Körper gewonnen, der aber aus Mangel an Material vorläufig noch nicht genauer untersucht werden konnte.

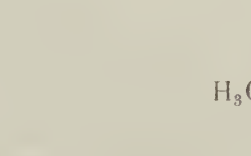
II.

Einwirkung von Brom auf β-Picolin.

Da das β-Picolin sich nicht wie die α-methylierten Pyridinbasen mit Aldehyden kondensieren lässt, so war es von Interesse, auf andere Weise zu einem einfachen Alkin in β-Stellung zu gelangen. Ein Weg zu diesem Ziele war durch eine Arbeit P. Kundsens gegeben. Nachdem Hofmann[1]) nachgewiesen hatte, dass Brom im Pyridin nur unter sehr starkem Druck und bei hoher Temperatur Wasserstoff des Kerns zu ersetzen vermöge, versuchte Kundsen[2]) bei niedrigerer Temperatur Wasserstoff der Seitenkette eines Pyridinderivats durch Brom zu ersetzen, das dann leicht gegen andere Radikale ausgetauscht werden konnte. Er wählte, da eine längere Seitenkette ihm für den Eintritt von Brom relativ am günstigsten schien, die am leichtesten zugängliche äthylierte Pyridinbase, das Aldehydcollidin.

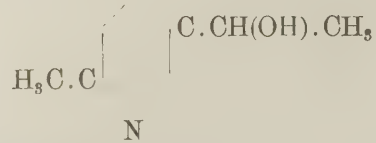
Seine Bemühungen waren von Erfolg gekrönt. Es trat ein Brom- an Stelle eines Wasserstoffatoms der Aethylgruppe und er erhielt ein

β-Bromäthyl-α-Picolin



[1]) Ber. XII. 988.
[2]) B. XXV. 2985.

Die Base selbst war nicht beständig, dagegen durch das Pikrat leicht zu charakterisieren. Durch Kochen mit Wasser wurde das Brom durch Hydroxyl ersetzt; er erhielt das



α-Picolyl-β'-methylalkin, womit er seine weiteren Untersuchungen anstellte.

Auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Ladenburg sollte ich nun versuchen, dieselbe Reaktion bei dem β-Picolin zu untersuchen. Das zu den Versuchen erforderliche β-Picolin wurde nach der Ladenburg-Zanoni'schen Methode und zwar nach der Modifikation, die Schwarz[1]) angegeben, dargestellt.

200—220 g Phosphorsäureanhydrid werden in einem 4l-Kolben mit 100 g scharfgetrocknetem Ammoniumphosphat sorgfältig überschichtet und 250—260 g bei 170° entwässertes Glycerin hinzugegeben. Die Masse bläht sich stark auf und wird 50 - 60 Stunden im Sandbade am Rückflusskühler erhitzt. Der Kolbeninhalt wird dann mit Wasser verdünnt, mit NaOH unter guter Kühlung alkalisch gemacht und die Base mit Wasserdampf übergetrieben. Es empfiehlt sich, recht lange zu destillieren, und aus den Destillaten nochmals mit Wasserdampf das Picolin überzutreiben, das dann schon in den ersten Anteilen übergeht. Mit Kali wird die Base abgeschieden, abgehoben, mit Kali getrocknet und fraktioniert. Der von 140—144° siedende Anteil wurde zu den folgenden Versuchen verwendet.

Es wurde genau nach Kundsens Methode gearbeitet.

Berechnete Mengen von β-Picolin und conc. Salzsäure werden mit 4 Atomen Brom (z. B. 10 g Picolin, 12 g Salzsäure und 34,6 g Brom) etwa 12 Stunden auf 150°

[1]) Inaug. Diss. Breslau 1891.

erhitzt. Der Röhreninhalt bildet dann eine klare rubinrote Flüssigkeit; sollte dies nicht der Fall sein, so muss noch länger erhitzt werden. Es wird nun mit Wasser herausgespült, mit Aether überschichtet, mit schwefliger Säure entfärbt und mit Natriumkarbonat schwach alkalisch gemacht. Der Aether wird nun abgehoben, mit verdünnter Essigsäure gewaschen, (um das Picolin zu entfernen), und wieder mit Na_2CO_3 neutralisiert. Die bromierte Base (auch in ätherischer Lösung) reizt die Augen- und Nasenschleimhäute sehr stark und bewirkt heftiges Brennen auf der Epidermis. Die freie Base konnte ihrer Zersetzlichkeit wegen nicht isoliert werden, sondern wurde durch das Pikrat gereinigt. Die ätherische Lösung wird mit kalt gesättigter ätherischer Pikrinsäurelösung gefällt und das Rohpikrat oftmals aus Benzol oder einem Benzol-Acetongemisch umkrystallisiert.

Pikrat des β-Brompicolins.

$C_6H_6NBr.C_6H_2(NO)_3OH$

Das Salz fällt aus Benzol in kleinen rosettenförmig angeordneten Nädelchen, aus Aceton in längeren alleinstehenden Nadeln. Sehr leicht löslich in Aceton, schwieriger in siedendem Benzol. Der Schmelzpunkt liegt bei 114°.

Analyse für $C_{12}H_9N_4O_7Br$.

Berechnet:	Gefunden:
% C = 35,91	35,77
% H = 2,24	2,33
% Br = 19,95	19,66; 19,65

0,1657 g Substanz ergaben
0,0345 g H_2O und 0,2173 g CO_2.
0,1994 g Substanz ergaben
0,0921 g Ag Br.

Zur Umwandlung des Pikrats des Bromids in das des Alkins, wurden je 10 g desselben mit ungefähr 250 bis 300 g Wasser zwei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Das reine Pikrat löst sich klar mit rotbrauner Farbe auf, das Rohpikrat hinterlässt viele ölige Bestandteile beim Lösen in Wasser, von denen es jedoch leicht getrennt werden kann. Beim Erkalten des Kolbeninhalts scheidet sich das Pikrat des Alkins in langen gelben Nadeln aus.

Pikrat des Alkins.

$C_6H_6N(OH).C_6H_2(NO_2)_3OH$

Am schönsten erhält man es aus verdünnten wässerigen Lösungen, in langen seidenweichen Nadeln. Aus konzentrierterer Lösung sind die Krystalle kürzer und härter. Leicht löslich in Aceton und in siedendem Wasser. Sm. P. 128°.

Analyse für $C_{12}H_{10}O_8N$:

Berechnet:	Gefunden:
% C = 42,60	42,50
% H = 2,95	3,14

0,1432 g Substanz lieferten
0,0405 g H_2O und 0,2232 g CO_2.

Zur Gewinnung des Alkins selbst wurde das Pikrat mit Wasser überschichtet und vorsichtig mit Natronlauge zerlegt; das Pikrat verschwindet allmählich und die Lösung wird braunrot. Dieselbe wird wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und der Aether nach dem Trocknen mit Kaliumkarbonat abdestilliert. Da die Ausbeute zur Vacuumdestillation nicht ausreichte, wurde der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen und zur Trockne verdampft. Das salz-

saure Salz war aber zerfliesslich und konnte nicht zur Analyse verwendet werden; daher wurde in der gewöhnlichen Weise das Gold- und Platindoppelsalz dargestellt.

Das Platindoppelsalz

fällt in braunroten Krystallen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser rhombische Täfelchen darstellen vom Sm. P. 195°. Unlöslich in kaltem Alkohol. Das Salz krystallisiert mit einem Molekül Krystallwasser. Die Analyse ergab Zahlen, die auf die Formel

$$(C_6H_7NO.HCl)_2PtCl_4 + 1H_2O$$

stimmten.

0,3571 g Substanz verloren bei 100°
0,0086 g H_2O und lieferten
0,1132 g Platin.

Berechnet:	Gefunden:
% Pt = 31,07	31,40
% H_2O = 2,7	2,4

Das Golddoppelsalz

krystallisiert aus salzsäurehaltigem Wasser in kleinen gelben Nädelchen vom Sm. P. 136—137°; eine Au-Bestimmung lieferte Zahlen, die für die Formel

$$C_6H_7NO.AuCl_3.HCl$$

genügten.

Berechnet:	Gefunden:
% Au = 43,9	44,2

Bei einem späteren Versuche wurden die Röhren anders verarbeitet: Beim Versetzen des Röhreninhalts mit Wasser scheidet sich ein schweres braunes Oel ab, während das unveränderte Picolin und das Monobromid in Lösung gehen. Die wässerige Lösung wurde ebenso wie im ersten Falle verarbeitet und lieferte das Pikrat des Monobromids.

Das Oel wurde in Aether gelöst, mit SO_2 entfärbt, mit Essigsäure gewaschen und mit Na_2CO_3 neutralisiert. Von der ätherischen Lösung wurde, nach dem Trocknen mit geschmolzenem Kaliumkarbonat, der Aether abdestilliert. Das zurückbleibende hellgelbe Oel wurde bei 15 mm Druck im Vacuum fraktioniert. Bei ungefähr 40° ging eine bewegliche wasserhelle Flüssigkeit über, dann stieg das Thermometer rasch bis 100°, wo ein fester Körper überzugehen beginnt. Da aber Zersetzung eintrat, wurde die Destillation unterbrochen, der Rückstand in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt; man erhält so einen in weissen Blättchen krystallisierenden Körper. Beide Körper sind gleich zusammengesetzt und wurden ursprünglich für Dibromide gehalten. Bei der Analyse ergaben sich Zahlen, wie:

25,9 % C; 1,7 % H; 67,4 % Br,

das heisst mehr Brom und weniger Kohlenstoff wurden gefunden, als ein dibromsubstituiertes Pyridin verlangen würde.

Herr Andree, der die Einwirkung von Brom auf α-Picolin untersuchte, fand nun völlig analoge Körper, von ähnlicher Zusammensetzung. Die Analysenresultate stimmen am besten auf einen Körper von der Zusammensetzung

$C_{12}H_9N_2Br_5$

Berechnet:	Gefunden:
% Br = 68,84	% Br = 68,75
% H = 1,55	% H = 1,66
% C = 24,78	% C = 25,86

Diese Zahlen sind Durchschnittswerte von Analysen des festen Bromids das in schönen weissen Blättern aus Alkohol erhalten werden kann.

Vielleicht liegt eine Kombination von Di- und Tribromid hier vor; ob aber das Brom in die Seitenkette oder in den Kern eingetreten ist, das zu entscheiden reichte sowohl bei Herrn Andree wie bei mir das Material nicht mehr aus.

Lebenslauf.

Ich, Erich Dehnel, evangelischer Konfession, Sohn des Eisenbahnbetriebssekretärs z. D. Wilhelm Dehnel, wurde am 19. Dezember 1876 zu Kattowitz OS. geboren. Ich besuchte zuerst die Mittelschule, seit Ostern 1887 das Gymnasium meiner Vaterstadt. Seit der Uebersiedelung meines Vaters nach Breslau, Ostern 1889, besuchte ich die hiesige Oberrealschule, die ich Ostern 1896 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um an der hiesigen Universität Chemie zu studieren. Von März 1899 bis April 1900 war ich Hilfsassistent am chemischen Institut der Universität. Am 23. Januar 1901 bestand ich das Examen rigorosum.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Docenten:

Ahrens, Ebbingshaus, Elster, Freudenthal, Heydweiler, Hintze, Küster, Ladenburg, O. E. Meyer, Milch, Muther, Pohleck, Scholtz, Stern.

Ihnen allen meinen besten Dank.

Thesen.

1. Krafft's Hypothese, den Fettkörpern eine ringförmige Configuration zuzuweisen, entbehrt noch sehr der Berechtigung.
2. Bei allen Antoxydationsvorgängen ist aller Wahrscheinlichkeit nach intermediäre Superoxydbildung anzunehmen.
3. Der Nachweis der Zugehörigkeit von Kalkspath und Dolomit zu verschiedenen Krystallklassen ist noch nicht mit Sicherheit erbracht.